

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平3-43283

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成3年(1991)7月2日

C 08 F 10/00  
4/658

MFG

8016-4J

発明の数 1 (全14頁)

⑬ 発明の名称  $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法

⑰ 特 願 昭60-59792

⑱ 公 開 昭61-218606

⑲ 出 願 昭60(1985)3月25日

⑳ 昭61(1986)9月29日

⑳ 発 明 者	佐々木 俊夫	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
㉑ 発 明 者	堅 尾 正明	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
㉒ 発 明 者	河 合 清司	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
㉓ 発 明 者	志 賀 昭信	千葉県市原市姉崎海岸5の1	住友化学工業株式会社内
㉔ 出 願 人	住友化学工業株式会社	大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地	
㉕ 代 理 人	弁理士 諸石 光熙	外1名	
審 査 官	高 梨 操		
㉖ 参 考 文 献	特開 昭59-126401 (JP, A)	特開 昭56-115302 (JP, A)	
	特公 昭57-24361 (JP, B2)		

【特許請求の範囲】

1 (A) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物の共存下、一般式 $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$  ( $R^1$ は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、nは $0 < n \leq 4$ の数字を表わす。)で表わされるチタン化合物を、有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物及び、エーテル化合物と四塩化チタンとの混合物で処理して得られる三価のチタン化合物含有固体触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物、

(C) Si-OR<sup>2</sup>結合 ( $R^2$ は炭素数が1~20の炭化水素基である。)を有するケイ素化合物

よりなる触媒系を用いて $\alpha$ -オレフィンを単独重合または共重合することを特徴とする $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法。

2 三価のチタン化合物含有固体触媒成分(A)がSi-O結合を有する有機ケイ素化合物の共存下、一般式 $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$  ( $R^1$ は炭素数が1~20の炭化水素基、Xはハロゲン原子、nは $0 < n \leq 4$ の数字を表わす。)で表わされるチタン化合物を、有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理したのち、エーテ

ル化合物と四塩化チタンとの混合物で、さらに処理して得られる三価のチタン化合物含有固体触媒であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

〔I〕 産業上の利用分野

本発明は、 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法に関する。更に詳しくは固体触媒当りおよびチタン原子当りの触媒活性が非常に高い新規な触媒系を用いて触媒残渣および無定形重合体が極めて少ない機械的性質と加工性に優れた $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法に関する。

〔II〕 従来の技術

一般に、プロピレン、ブテン-1などの $\alpha$ -オレフィン重合体を製造する方法として、周期律表のIV~VI族の遷移金属化合物とI~III族の有機金属化合物とからなるいわゆるチーグラ・ナツタ触媒を使用することは良く知られている。

特に、 $\alpha$ -オレフィン重合体を工業的に製造する場合には、三塩化チタン触媒が広く使用されている。

しかしながら、該製造法においては工業的に利用価値の高い、高立体規則性 $\alpha$ -オレフィン重合

(2)

体の他に無定形重合体が副生する。

この無定形重合体は工業的利用価値が少なく、 $\alpha$ -オレフィン重合体をフィルム、繊維、その他の加工品に加工して使用する際の機械的性質に大きく悪影響する。

また、上記無定形重合体の生成は原料モノマーの損失を招き、同時に無定形重合体の除去に必要な製造設備が必須となり、工業的に見ても極めて大きな不利益を招く。

したがって、この様な無定形重合体の生成が全く無いか、或いはあつても極めて僅かであれば非常に大きな利点となり得る。

一方、かかる重合法において得られた $\alpha$ -オレフィン重合体中に触媒残渣が残留し、この触媒残渣は $\alpha$ -オレフィン重合体の安定性、加工性など種々の点において問題を引きおこし、触媒残渣除去と安定化のための設備が必要となる。

この欠点は単位重量当りの生成 $\alpha$ -オレフィン重合体重量で表わされる触媒活性が大きくなれば改善することができ、また上記触媒残渣除去のための設備も不要となり、 $\alpha$ -オレフィン重合体の製造に必要な生産コストの引き下げも可能となる。

三塩化チタンの製造法としては、四塩化チタンを(1)水素で還元したのち、ボールミルで粉碎して活性化する。(2)金属アルミニウムで還元したのち、ボールミル粉碎して活性化する。(3)有機アルミニウム化合物で $-30 \sim 30^\circ\text{C}$ の温度で還元する事によつて得られた還元固体を $120 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する等がある。

しかしながら、上記三塩化チタンは触媒活性、立体規則性いずれの点でも充分満足すべきものではない。

また、四塩化チタンを有機アルミニウム化合物で還元することにより製造される還元固体を錯化剤で処理しさらに四塩化チタンと反応させる方法(特公昭53-3356号公報)、さらに本出願人が先に提案した一般式 $\text{Ti}(\text{OR})_0\text{X}_{4-0}$ で表わされるチタン化合物を有機アルミニウム化合物で還元したのち、エーテル化合物と四塩化チタンの混合物で処理する方法(特開昭59-126401号公報)等で得られる固体触媒成分と有機アルミニウム化合物からなる触媒系を用い、 $\alpha$ -オレフィンの重合を行なうと、得られる $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則

性は高いものの、触媒活性はいまだ満足できるほど高くない。

三塩化チタンの製造法として、四塩化チタンを有機マグネシウム化合物、例えばグリニヤール試薬で還元することによつて合成されることも公知である。

本出願人は先に、四塩化チタンを有機マグネシウム化合物で還元して得られる反応固体をルイス酸で処理する方法を提案した(特公昭57-24361号公報)。

しかしながら、かかる方法で得られた触媒を用いても、 $\alpha$ -オレフィンの重合における触媒活性は高いものの、得られた $\alpha$ -オレフィン重合体の立体規則性はいまだ満足できるほど高いものではない。

### 〔Ⅲ〕 解決すべき問題点

かかる現状において、本発明の解決すべき問題点、即ち本発明の目的は触媒残渣および無定形重合体の除去が不必要となるほど充分高い触媒活性と立体規則性を有する $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法を提供することにある。

### 〔Ⅳ〕 問題点を解決すべき手段

本発明は、

(A)  $\text{Si}-\text{O}$ 結合を有する有機ケイ素化合物の共存下、一般式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_0\text{X}_{4-0}$

( $\text{R}^1$ は炭素数が1~20の炭化水素基、 $\text{X}$ はハロゲン原子、 $n$ は $0 < n \leq 4$ の数字を表わす。)で表わされるチタン化合物を、有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物及び、エーテル化合物と四塩化チタンとの混合物で処理して得られる三価のチタン化合物含有固体触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物、

C  $\text{Si}-\text{OR}^2$ 結合( $\text{R}^2$ は炭素数が1~20の炭化水素基である。)を有するケイ素化合物よりなる触媒系を用いることによる $\alpha$ -オレフィン重合体の製造法である。

本触媒系の使用により、前記目的が達成される。

以下、本発明について具体的に説明する。

#### (a) チタン化合物

本発明において使用されるチタン化合物は一般式 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_0\text{X}_{4-0}$ ( $\text{R}^1$ は炭素数が1~20の炭化水素基、 $\text{X}$ はハロゲン原子、 $n$ は $0 < n \leq 4$

(3)

の数字を表わす。) で表わされる。 $R^1$ の具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、*n*-アミル、*iso*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ドデシル等のアルキル基、フェニル、クレジル、キシリル、ナフチル等のアリル基、シクロヘキシル、シクロペンチル等のシクロアルキル基、プロペニル等のアリール等、ベンジル等のアラールキル基等が例示される。

炭素数2~18のアルキル基および炭素数6~18のアリル基が好ましい。特に炭素数2~18の直鎖状アルキル基が好ましい。

2種以上の異なる $OR^1$ 基を有するチタン化合物を用いることも可能である。

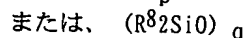
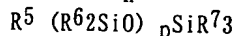
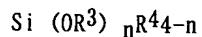
Xで表わされるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素が例示できる。特に塩素が好ましい結果を与える。

一般式 $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$ で表わされるチタン化合物の $n$ の値としては $0 < n \leq 4$ 、好ましくは $2 \leq n \leq 4$ 、特に好ましくは、 $n = 4$ である。

一般式 $Ti(OR^1)_nX_{4-n}$  ( $0 < n \leq 4$ ) で表わされるチタン化合物の合成方法としては公知の方法が使用できる。例えば $Ti(OR^1)_4$ と $TiX_4$ を所定の割合で反応させる方法、あるいは $TiX_4$ と対応するアルコール類を所定量反応させる方法が使用できる。

(b) Si-O結合を有する有機ケイ素化合物

本発明の(A)成分の合成に使用されるSi-O結合を有する有機ケイ素化合物としては、下記の一般式で表わされるものである。



ここに、 $R^3$ は炭素数が1~20の炭化水素基、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は炭素数が1~20の炭化水素基または水素原子であり、 $m$ は $0 < m \leq 4$ の数字であり、 $p$ は1~1000の整数であり、 $q$ は2~1000の整数である。

有機ケイ素化合物の具体例としては、下記のようなものを例示することができる。

テトラメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、エ

トキシトリエチルシラン、テトラ-イソプロポキシシラン、ジ-イソプロポキシ-ジ-イソプロピルシラン、テトラプロポキシシラン、ジプロポキシジプロピルシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、ジ-*n*-ブトキシ-ジ-*n*-ブチルシラン、ジシクロペントキシジエチルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、シクロヘキシロキシトリメチルシラン、フェノキシトリメチルシラン、テトラフェノキシシラン、トリエトキシフェニルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、オクタエチルトリシロキサン、ジメチルポリシロキサン、ジフェニルポリシロキサン、メチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン等を例示することができる。

これらの有機ケイ素化合物のうち好ましいものは一般式 $Si(OR^3)_nR^{4-n}$ で表わされるアルコキシシラン化合物であり、好ましくは $1 \leq m \leq 4$ であり、特に $m = 4$ のテトラアルコキシシラン化合物が好ましい。

(c) 有機マグネシウム化合物

次に、本発明で用いる有機マグネシウムは、マグネシウム-炭素の結合を含有する任意の型の有機マグネシウム化合物を使用することができる。特に一般式 $R^9MgX$  (式中、 $R^9$ は炭素数1~20の炭素水素基を、 $X$ はハロゲンを表わす。)

で表わされるグリニャール化合物および一般式 $R^{10}R^{11}Mg$  (式中、 $R^{10}$ および $R^{11}$ は炭素数1~20の炭化水素基を表わす。) で表わされるジアルキルマグネシウム化合物またはジアリールマグネシウム化合物が好適に使用される。ここで $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は同一でも異なつていてもよく、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-アミル、*iso*-アミル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、フェニル、ベンジル等の炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラールキル基、アルケニル基を示す。

具体的には、グリニャール化合物として、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エ

(4)

チルマグネシウムアイオダイド、*n*-プロピルマグネシウムクロリド、*n*-プロピルマグネシウムブロミド、*n*-ブチルマグネシウムクロリド、*n*-ブチルマグネシウムブロミド、*sec*-ブチルマグネシウムクロリド、*sec*-ブチルマグネシウムブロミド、*tert*-ブチルマグネシウムクロリド、*tert*-ブチルマグネシウムブロミド、*n*-アミルマグネシウムクロリド、*iso*-アミルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド等が、 $R^{10}R^{11}Mg$ で表わされる化合物としてジエチルマグネシウム、ジ-*n*-プロピルマグネシウム、ジ-*iso*-プロピルマグネシウム、ジ-*n*-ブチルマグネシウム、ジ-*sec*-ブチルマグネシウム、ジ-*tert*-ブチルマグネシウム、*n*-ブチル-*sec*-ブチルマグネシウム、ジ-*n*-アミルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム等が挙げられる。

上記の有機マグネシウム化合物の合成溶媒としては、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジ-*iso*-プロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ-*iso*-ブチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、ジ-*iso*-アミルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-オクチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、アニソール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル溶媒を用いることができる。また、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素溶媒、あるいはエーテル溶媒と炭化水素溶媒との混合溶媒を用いてもよい。有機マグネシウム化合物は、エーテル溶液の状態で使用することが好ましい。この場合のエーテル化合物としては、分子内に炭素数6個以上を含有するエーテル化合物または環状構造を有するエーテル化合物が用いられる。

特に $R^9MgCl$ で表わされるグリニヤール化合物をエーテル溶液の状態で使用することが触媒性能の点から好ましい。

上記の有機マグネシウム化合物と、炭化水素に該有機マグネシウム化合物を可溶化する有機金属化合物との炭化水素可溶性錯体を使用する

こともできる。有機金属化合物の例としては、Li, Be, B, AlまたはZnの有機化合物が挙げられる。

#### (d) エステル化合物

本発明において、成分(A)の合成に使用されるエステル化合物としては、モノおよび多価のカルボン酸エステルであり脂肪族カルボン酸エステル、オレフィンカルボン酸エステル、脂環式カルボン酸エステル、芳香族カルボン酸エステルが用いられる。具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸エチル、吉草酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、アニス酸エチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジブチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル、フタル酸モノエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-プロピル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジ-*n*-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-*n*-ヘプチル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ジフェニル等を挙げることができる。

これらエステル化合物のうち、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等のオレフィンカルボン酸エステルおよびフタル酸エステルが好ましく、特にフタル酸のジエステルが好ましい。

#### (e) エーテル化合物

次に本発明で使用するエーテル化合物としては、ジエチルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジネオペンチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジ-*n*-オクチルエーテル、メチル-*n*-ブチルエーテル、メチル-イソアミルエーテル、エチル-イソブチルエーテルなどのジアルキルエーテルが好ましい。

ジ-*n*-ブチルエーテルと、ジイソアミルエーテルが特に好ましい。

#### (f) 固体触媒成分(A)の合成

(5)

本発明の固体触媒成分(A)は、有機ケイ素化合物の共存下、チタン化合物を有機マグネシウム化合物で還元して得られる固体生成物を、エステル化合物及び、エーテル化合物と四塩化チタンとの混合物で処理して合成される。好ましくは還元して得られる固体生成物を、エステル化合物で処理したのち、エーテル化合物と四塩化チタンとの混合物で処理して合成される。

合成反応はすべて窒素、アルゴン等の不活性気体雰囲気下で行なわれる。

まず、有機マグネシウム化合物によるチタン化合物の還元反応の方法としては、チタン化合物および有機ケイ素化合物の混合物に、有機マグネシウム化合物を添加する方法、あるいは、逆に有機マグネシウム化合物の溶液中にチタン化合物および有機ケイ素化合物の混合物を添加してもよい。チタン化合物および有機ケイ素化合物の混合物に、有機マグネシウム化合物を添加する方法が触媒活性の点から好ましい。

チタン化合物および有機ケイ素化合物は適当な溶媒に溶解もしくは希釈して使用するのが好ましい。

かかる溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、デカリン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル化合物が挙げられる。

還元反応温度は、 $-50\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは、 $-25\sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度範囲である。還元反応温度が高すぎると触媒活性が低下する。

滴下時間は特に制限はないが、通常30分～6時間程度である。還元反応終了後、さらに $20\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度で後反応を行なってもよい。

有機ケイ素化合物の使用量は、チタン化合物中のチタン原子に対するケイ素原子の原子比で、 $\text{Si}/\text{Ti}=1\sim 50$ 、好ましくは、 $3\sim 30$ 、特に好ましくは $5\sim 25$ の範囲である。

また、有機マグネシウム化合物の使用量は、チタン原子とケイ素原子の和とマグネシウム原子の原子比で、 $\text{Ti}+\text{Si}/\text{Mg}=0.1\sim 10$ 、好ましくは $0.2\sim 5.0$ 、特に好ましくは $0.5\sim 2.0$ の範囲

である。

還元反応で得られる固体生成物は、固液分離し、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄を行なう。

このようにして得られた固体生成物は三価のチタン、マグネシウムおよびヒドロカルビルオキシ基を含有し、一般に非晶性もしくは極めて弱い結晶性を示す。触媒性能の点から、特に非晶性の構造が好ましい。

次に、上記方法で得られた固体生成物はエステル化合物で処理を行なう。

エステル化合物の使用量は、固体生成物中のチタン原子1モル当り、 $0.1\sim 50$ モル、さらに好ましくは $0.3\sim 20$ モル、特に好ましくは $0.5\sim 10$ モルである。

また、固体生成物中のマグネシウム原子1モル当りのエステル化合物の使用量は、 $0.01\sim 1.0$ モル、好ましくは $0.03\sim 0.5$ モルである。エステル化合物の使用量が過度に多い場合には粒子の崩壊が起こる。

エステル化合物による固体生成物の処理は、スラリー法やボールミルなどによる機械的粉碎手段など両者を接触させる公知のいかなる方法によっても行なうことができるが、機械的粉碎を行なうと固体触媒成分に微粉が多量に発生し、粒度分布が広くなり、工業的観点から好ましくない。希釈剤の存在下で両者を接触させるのが好ましい。

希釈剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの脂環式炭化水素、1, 2-ジクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が使用できる。ハロゲン化炭化水素が特に好ましい。

希釈剤の使用量は固体生成物1g当り $0.1\text{ml}\sim 1000\text{ml}$ である。好ましくは1g当り $1\text{ml}\sim 100\text{ml}$ である。処理温度は $-50\sim 150^{\circ}\text{C}$ であるが好ましくは $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ である。処理時間は10分以上であるが、好ましくは30分～3時間である。処理終了後静置し、固液分離したのち、不活性炭化水素溶媒で数回洗浄を行ない、エステル処理固体が得られる。

また、エステル化合物による処理は、次のエ

(6)

ーテル化合物と四塩化チタンとの混合物による処理の際、エステル化合物を共存させ同時に行なうことも可能である。

次に、エーテル化合物と四塩化チタンとの混合物によるエステル処理固体の処理は、スラリー状態で行なうのが好ましい。スラリー化するのに用いる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン、デカリン等の芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、モノクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素が挙げられるが、ハロゲン化炭化水素が特に好ましい。

スラリー濃度は0.05～0.5 g 固体/ml 溶媒、特に0.1～0.3 g 固体/ml 溶媒が好ましい。

反応温度は30～150℃、好ましくは45～120℃、特に好ましくは60～100℃である。

反応時間は特に制限は無いが、通常30分から6時間が好適である。

エステル処理固体、エーテル化合物および四塩化チタンを添加する方法としては、エステル処理固体にエーテル化合物および四塩化チタンを加える方法、逆に、エーテル化合物および四塩化チタンの溶液中にエステル処理固体を加える方法いずれの方法でもよい。

エステル処理固体にエーテル化合物および四塩化チタンを加える方法においては、エーテル化合物を加えた後四塩化チタンを加える方法、あるいはエーテル化合物と四塩化チタンを同時に添加する方法が特に好ましい。

エステル処理固体のエーテル化合物および四塩化チタンによる反応は2回以上繰返し行なってもよい。触媒活性および立体規則性の点からエーテル化合物と四塩化チタンとの混合物による反応を少なくとも2回繰返し行なうのが好ましい。

エーテル化合物の使用量は、固体生成物中に含有されるチタン原子1モルに対し、0.1～100モル、好ましくは0.5～50モル、特に好ましくは、1～20モルである。

四塩化チタンの添加量は、固体生成物中に含

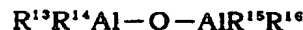
有されるチタン原子1モルに対し、1～1000モル、好ましくは3～500モル、特に好ましくは10～300モルである。また、エーテル化合物1モルに対する四塩化チタンの添加量は、1～100モル、好ましくは1.5～75モル、特に好ましくは、2～50モルである。

上記方法で得られた三価のチタン化合物含有固体触媒成分は、固液分離したのち、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素溶媒で数回洗浄したのち重合に用いる。

固液分離後、前記のモノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒の過剰量で、50～120℃の温度で1回以上洗浄し、更にヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒で数回洗浄を繰り返したのち重合に用いるのが触媒活性、立体規則性の点で好ましい。

#### (g) 有機アルミニウム化合物(II)

本発明において、上述した固体触媒成分(A)と組合せて使用する有機アルミニウム化合物(II)は、少なくとも分子内に1個のAl-炭素結合を有するものである。代表的なものを一般式で下記に示す。



ここで、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ および $R^{16}$ は炭素数が1～8個の炭化水素基、Yはハロゲン、水素またはアルコキシ基を表わす。 $\gamma$ は $2 \leq \gamma \leq 3$ で表わされる数字である。

有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、テトラエチルジアルモキサン、テトラブチルジアルモキサン等のアルキルアルモキサンが例示できる。

これら有機アルミニウム化合物のうち、トリアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウムとジアルキルアルミニウムハライドの混合物、アルキルアルモキサンが好ましく、とりわけ、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムとジエ

(7)

チルアルミニウムクロリドの混合物およびテトラエチルジアルモキサンが好ましい。

有機アルミニウム化合物の使用量は、固体触媒中のチタン原子1モル当り1～1000モルのごとく広範囲に選ぶことができるが、特に5～600モルの範囲が好ましい。

(h)  $\text{Si}-\text{OR}^2$ 結合を有するケイ素化合物(C)

本発明において、重合時に触媒成分(C)として用いる $\text{Si}-\text{OR}^2$ 結合( $\text{R}^2$ は炭素数が1～20の炭化水素基である)を有するケイ素化合物は、一般式

$\text{R}^{17}_a\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-a}$  ( $\text{R}^2$ および $\text{R}^{17}$ は炭素数が1～20の炭化水素基、 $a$ は $0 \leq a \leq 3$ の数字を表わす。)で表わされるアルコキシシラン化合物が好適に使用される。

具体例としては、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン等を挙げることができる。

特に $\text{R}^2$ が炭素数1～10の直鎖状アルキル基であり $\text{R}^{17}$ の少くとも1つがアリル基であるアルコキシシラン化合物が好ましい。

$\text{Si}-\text{OR}^2$ 結合を有するケイ素化合物の使用量は、(B)成分である有機アルミニウム化合物のアルミニウム原子1モル当り、Si原子が0.01～5モル、好ましくは0.03～3モル、特に好ましくは0.05～1.0モルである。

(i)  $\alpha$ -オレフィンの重合方法

各触媒成分を重合槽に供給する方法としては、窒素、アルゴン等の不活性ガス中で水分のない状態で供給する以外は、特に制限すべき条件はない。

触媒成分(A)、(B)、(C)は個別に供給してもいいし、いずれか2者をあらかじめ接触させて供給してもよい。

重合は-30～200℃までにわたって実施する

ことができるが、0℃より低温の領域では重合速度の低下を招き、また100℃以上では高度に立体規則性を有する重合体が得られないなどの理由によつて通常0～100℃の範囲で行なうのが好適である。重合圧力に関しては特に制限はないが、工業的かつ経済的であるという点で、3～100気圧程度の圧力が望ましい。重合法は、連続式でも、バッチ式でもいずれも可能である。また、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、の如き不活性炭化水素溶媒によるスラリー重合あるいは無溶媒による液相重合または、気相重合も可能である。

次に本発明に適用できるアルファ・オレフィン、炭素数が3以上のものであり、具体例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1などがあげられるが、本発明は上記化合物に限定されるべき性質のものではない。本発明による重合は、単重合でも共重合(エチレンとの共重合を含む)でもいずれも可能である。

共重合に際しては2種類又は、それ以上の種類のオレフィンを混合した状態で接触させることにより、共重合体を得ることができる。

また、重合を2段以上に行なうヘテロプロセス共重合も容易に行なうことができる。

重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することも可能である。

〔V〕 実施例

以下、実施例及び比較例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例中のチタン化合物の価数は、ポーラログラムの測定から求めた。

(ポーラログラム測定条件)

装置: POLAROGRAPHIC ANALYZER P-1100 (柳本製作所)

試料: 1.5モル/lの濃度の酒石酸水溶液および1N硫酸からなる基礎液約30mlに触媒約70mgを溶解させて調製した。

測定法: 直流電流法

実施例 1

(A) 有機マグネシウム化合物の合成

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計を備えた内容積1 lのフラスコをアルゴンで置換した

(8)

のち、グリニヤール用削状マグネシウム32.0gを投入した。滴下ロートにn-ブチルクロリド120gとジ-n-ブチルエーテル500mlを仕込み、フラスコ中のマグネシウムに約30ml滴下し、反応を開始させた。反応開始後、50℃で4時間かけて滴下を続け、滴下終了後、60℃でさらに1時間反応を続けた。その後、反応溶液を室温に冷却し、固形分を分別した。

ジ-n-ブチルエーテル中のn-ブチルマグネシウムクロリドを1規定硫酸で加水分解し、1規定水酸化ナトリウム水溶液で逆滴定して濃度を決定したところ（指示薬としてフェノールフタレインを使用）、濃度は2.2モル/lであつた。

#### (B) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積500mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、n-ヘプタン300ml、テトラブトキシチタン4.1g（12.1ミリモル）およびテトラエトキシシラン42.9g（206ミリモル）を投入し、均一溶液とした。次に、(A)で合成した有機マグネシウム化合物100mlを、フラスコ内の温度を5℃に保ちながら、滴下ロートから2時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温でさらに1時間攪拌したのち室温で固液分離し、n-ヘプタン300mlで3回洗浄を繰り返したのち減圧乾燥して、茶褐色の固体生成物32.0gを得た。固体生成物中に含有されるチタン原子の価数は、ポーラログラムの測定により3価であつた。

固体生成物中には三価のチタン原子が1.7重量%、マグネシウム原子が18.2重量%、ケイ素原子が2.2重量%、n-ブチルエーテルが0.8重量%、エトキシ基が33.5重量%、ブトキシ基が2.4重量%含有されていた。

また、この固体生成物のCu-K $\alpha$ 線による広角X線回折図には、明瞭な回折ピークは全く認められず、非晶構造であつた。

#### (C) エステル処理固体の合成

内容物200mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、(B)で合成した固体生成物15g、モノクロルベンゼン90mlおよびフタル酸ジイソブチル2.7mlを加え、80℃で1時間反応を行なつた。

反応後、固液分離し、n-ヘプタン120mlで3回洗浄を行なつた。エステル処理固体中には、フタル酸エステルが6.2重量%含有されていた。

#### (D) 固体触媒成分の合成

上記(C)での洗浄終了後、フラスコにモノクロルベンゼン90ml、n-ブチルエーテル5.5ml（32.5ミリモル）および四塩化チタン49.3ml（450ミリモル）を加え、80℃で1時間反応を行なつた。反応終了後、80℃で固液分離したのち、同温度でモノクロルベンゼン90mlで2回洗浄を行なつたのち、さらに室温で、n-ヘプタン120mlで4回洗浄を繰り返した。

上述したn-ブチルエーテルと四塩化チタンとの混合物による処理を同一条件でさらにもう一度繰り返して、黄土色の固体触媒成分13.3gを得た。固体触媒成分中に含有されるチタン原子の価数は、ポーラログラムの測定より3価であつた。

固体触媒成分中には、チタン原子が1.9重量%、マグネシウム原子が21.2重量%、ケイ素原子が0.2重量%、ブトキシ基が0.1重量%、エトキシ基が1.2重量%、フタル酸エステルが6.2重量%、n-ブチルエーテルが0.3重量%、塩素が67.0重量%含有されていた。

#### (E) プロピレンの重合

内容積130mlのマグネシウムスターラーによる攪拌方式のステンレス製オートクレーブをアルゴン置換したのち、トリエチルアルミニウム0.57ミリモル、フェニルトリエトキシシラン0.057ミリモルと上記(D)で得た固体触媒成分5.4mg、および液化プロピレン80mlをオートクレーブに仕込んだ。

オートクレーブを攪拌しながら60℃に1時間保つた。過剰のプロピレンを放出したのち、得られたポリプロピレンは一昼夜風乾した。21.2gのポリプロピレンが得られた。

従つて、固体触媒成分1g当りのポリプロピレンの収量(g)（以下PP/catと略す）はPP/cat=3930であつた。

また、得られたポリプロピレン粉末を沸騰n-ヘプタンで6時間抽出した残渣の百分率（以下IY(%)と略す）はIY=97.9%であつた。

#### 比較例 1

実施例1の(D)の固体触媒成分の合成において、n-ブチルエーテルを使用しなかつた以外は実施例1と同様な方法で固体触媒成分を合成した。固体触媒成分中にはチタン原子が4.2重量%含有されていた。



(9)

上記固体触媒成分を用い、実施例1の(E)と同様な方法でプロピレンの重合を行なった。PP/cat=580、IY=87.1%であつた。実施例1と比較して、四塩化チタンだけで処理した場合には、触媒活性および立体規則性が著しく低い。

#### 比較例 2

実施例1の固体触媒成分の合成においてフタル酸ジイソブチルによる処理を行なわなかつた以外は、実施例1と同様な方法で固体触媒成分を合成した。固体触媒成分中には、チタン原子が3.9重量%含有されていた。この固体触媒成分を用い、実施例1の(E)と同様な方法でプロピレンの重合を行なったところ、PP/cat=3370、IY=80.3%であつた。

実施例1と比較してフタル酸ジイソブチルによる処理を行なわないと立体規則性が著しく低い。

#### 比較例 3

##### (A) 固体生成物(担体)の合成

実施例1の(B)の固体生成物の合成において、テトラブトキシチタンを添加しなかつたことと、テトラエトキシシランの添加量を49.3gに変えた以外は実施例1の(B)と同様な方法で白色の固体生成物(担体)34gを合成した。

固体生成物中にはマグネシウム原子が19.1重量%、ケイ素原子が2.8重量%、エトキシ基が35.6重量%含有されていた。

##### (B) 固体触媒成分の合成

上記(A)で合成した固体生成物15.8g、モノクロロベンゼン80mlおよびフタル酸ジイソブチル2.4mlを加え、80℃で1時間反応を行なった。反応終了後、固液分離しn-ヘプタン100mlで3回洗浄を行なった。

次にモノクロロベンゼン80mlおよび四塩化チタン50mlを加え、80℃で1時間反応を行なった。反応終了後80℃で固液分離し、80℃でクロロベンゼン80mlを用い2回洗浄した。洗浄後、四塩化チタンによる反応を上記と同一条件でもう一度繰り返したのち、80℃でモノクロロベンゼンによる洗浄をしたのち、n-ヘプタン100mlで4回洗浄後、緑白色の固体触媒成分15.7gを得た。固体触媒成分中に含有されるチタン原子の価数は、ポーラログラムの測定より4価であつた。

固体触媒成分中には、四価のチタン原子が4.0重量%、マグネシウム原子が21.7重量%、ケイ素

原子が0.1重量%、エトキシ基が4.1重量%、フタル酸エステルが9.7重量%含有されていた。

##### (C) プロピレンの重合

上記(B)で合成した固体触媒成分を用い、実施例1の(E)と同様な方法でプロピレンの重合を行なった。

PP/cat=1630、IY=91.6%であつた。

実施例1と比較して、触媒活性、立体規則性ともに低い。

#### 実施例 2~5

実施例1の(C)のエステル処理固体の合成において、フタル酸ジイソブチルの代りに表-1に示したエステル化合物を固体生成物中に含有される三価のチタン原子に対してモル比で1.9倍添加した以外は実施例1と同様な方法で、固体触媒成分を合成し、実施例1の(E)と同様な方法でプロピレンの重合を行なった。結果は表-1に示す。

表 - 1

		エステル化合物	PP/cat (g/g)	IY (%)
30	実施例 1	フタル酸ジイソブチル	3930	97.9
	// 2	フタル酸ジメチル	3350	95.3
	// 3	メタクリル酸メチル	1540	93.8
	// 4	マレイン酸ジn-ブチル	1480	91.1
	// 5	フタル酸モノエチル	1340	91.1
30	比較例 2	なし	3370	80.3

#### 実施例 6

実施例1の(D)の固体触媒成分の合成において、n-ブチルエーテルの代りに、ジイソアミルエーテル6.6mlを用いた以外は実施例1と同様にして固体触媒成分を合成し、実施例1の(E)と同条件でプロピレンの重合を行なった。

PP/cat=3960、IY=97.9%であつた。

#### 実施例 7

内容積200mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、実施例1の(B)で合成した固体生成物11.8g、モノクロロベンゼン60ml、フタル酸ジイソブチル1.8ml、n-ブチルエーテル3.8mlと四塩化チタン35.0mlを加え、80℃で1時間反応した。

反応終了後、80℃で固液分離したのち、同温度

(10)

でモノクロルベンゼン60mlで2回洗浄した。

次に、フラスコにモノクロルベンゼン60ml、*n*-ブチルエーテル3.8mlおよび四塩化チタン35.0mlを加え、再度80℃で1時間反応を行なった。反応終了後、80℃で固液分離したのち、同温度でモノクロルベンゼン60mlで2回洗浄したのち、さらに室温で、*n*-ヘプタン60mlで4回洗浄後、減圧乾燥して黄土色の固体触媒成分11.0gを得た。この固体触媒成分中には、チタン原子が2.3重量%含有されていた。ポーラログラムの測定より、チタン原子の価数は、3価であつた。

この固体触媒成分を用い、実施例1の(E)と同様にプロピレンの重合を行なった。

PP/cat=2250, IY=96.6%であつた。

#### 実施例 8

##### (A) 固体生成物の合成

攪拌機、滴下ロートを備えた内容積500mlのフラスコをアルゴンで置換したのち、*n*-ヘプタン300ml、テトラブトキシチタン11.1gおよびテトラエトキシシラン38.9gを投入し、均一溶液とした。次に、実施例1の(A)で合成した有機マグネシウム化合物100mlを、フラスコ内の温度を5℃に保ちながら、滴下ルートから2時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、室温でさらに1時間攪拌したのち室温で固液分離し、*n*-ヘプタン300mlで3回洗浄を繰り返したのち減圧乾燥して固体生成物42.2gを得た。

固体生成物中には三価のチタン原子が4.3重量%、マグネシウム原子が16.0重量%、ケイ素原子が2.3重量%、エトキシ基が32.0重量%、ブトキシ基が9.1重量%含有されていた。

また、この固体生成物のCu-K $\alpha$ 線による広角X線回折図には、明瞭な回折ピークは全く認められず、非晶構造であつた。

##### (B) エステル処理固体の合成

内容積200mlのフラスコをアルゴンで置換した

のち、(A)で合成した固体生成物14.9g、モノクロルベンゼン90mlおよびフタル酸ジイソブチル2.7mlを加え、80℃で1時間反応を行なった。

反応後、固液分離し、*n*-ヘプタン120mlで3回洗浄を行なった。

##### (C) 固体触媒成分の合成

上記(B)での洗浄終了後、フラスコにモノクロルベンゼン90ml、*n*-ブチルエーテル6.6mlおよび四塩化チタン51.2mlを加え、80℃で1時間反応を行なった。反応終了後、80℃で固液分離したのち、同温度でモノクロルベンゼン90mlで2回洗浄を行なったのち、さらに室温で、*n*-ヘプタン120mlで4回洗浄を繰り返した。

上述した*n*-ブチルエーテルと四塩化チタンとの混合物による処理を同一条件でさらにもう一度繰り返して固体触媒成分9.5gを得た。固体触媒成分中には、チタン原子が3.6重量%、マグネシウム原子が19.7重量%、ケイ素原子が0.2重量%、ブトキシ基が0.3重量%、エトキシ基が1.8重量%、フタル酸エステルが6.7重量%含有されていた。また、この固体触媒成分中に含有されるチタン原子の価数は、ポーラログラムの測定より3価であつた。

##### (D) プロピレンの重合

上記(C)で合成した固体触媒成分を用い、実施例1の(E)と同様な方法でプロピレンの重合を行なった。

PP/cat=3250, IY=95.0%であつた。

#### 実施例 9~11

実施例1の(B)の固体生成物の合成において、テトラブトキシチタンの代りに、表-2に示すチタン化合物(12.1ミリモル)を用いた以外は実施例1と同条件で固体触媒成分を合成した。この固体触媒成分を用い、実施例1の(E)と同様にプロピレンの重合を行なった。結果を表-2に示す。

(11)

表 - 2

	チタン化合物	PP/cat (g/g)	IY (%)
実施例 9	$\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$	3040	94.1
// 10	 $\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3))_2\text{Cl}_2$	1140	96.2
// 11	$\text{Ti}(\text{O}-n-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$	2660	94.9

実施例 12~14

実施例 1 の (D) の固体触媒成分の合成において、四塩化チタンの添加量を変えた以外は実施例 1 と同様にして固体触媒成分を合成した。この固体触媒成分を用い、実施例 1 の (E) と同条件でプロピレンの重合を行なった。結果を表-3に示す。

表 - 3

	四塩化チタン 添加量 (ミリモル)	n-ブチルエ ーテル添加 量 (ミリモル)	PP/ cat (g/g)	IY (%)
実施例12	100	32.5	1060	98.5
実施例13	225	32.5	2680	98.0
実施例14	900	32.5	3940	97.6

2

2.

実施例 15~20

実施例 1 で合成した固体触媒成分を用いて、実施例 1 の (E) のプロピレンの重合において、触媒成分 C としてフェニルトリエトキシシランの代りに表-4に示すケイ素化合物を用いた以外は実施例 1 と同様にしてプロピレンの重合を行なった。結果を表-4に示す。

表 - 4

	ケイ素化合物	Si/AlEt <sub>3</sub> (モル比)	PP/cat (g/g)	IY (%)
実施例15	テトラエトキシシラン	0.1	4520	96.1
// 16	エチルトリエトキシシラン	0.1	4420	96.0
// 17	ビニルトリエトキシシラン	0.3	1270	97.0
// 18	メチルフェニルジメトキシシラン	0.3	4980	98.0
// 19	ジフェニルジメトキシシラン	0.15	5890	99.1
// 20	フェニルトリメトキシシラン	0.2	6280	99.1

実施例 21

プロピレンのスラリー重合

内容積 3 ℓ のかきまぜ式ステンレス製オートクレープをアルゴン置換し、乾燥 n-ヘプタン 1.0 ℓ、トリエチルアルミニウム 2.6 ミリモル、フェ

ニルトリエトキシシラン 0.39 ミリモルおよび実施例 7 で調製した固体触媒 45.7 mg を仕込み、0.13 Kg/cm<sup>2</sup> の分圧に相当する水素を加えた。ついで、オートクレープの温度を 65℃ に昇温したのち、プロピレンを 6 Kg/cm<sup>2</sup> まで圧入して重合を開始さ

(12)

せ、この圧力を保つ様にプロピレンを補給しながら、65℃で2時間重合を続けた。重合終了後、プロピレンの導入を止め、未反応モノマーをパージした。生成した重合体はブフナー漏斗で濾過し、60℃で乾燥したところ163.9gのポリプロピレン粉末が得られた。濾液はエバポレーターによりn-ヘプタンを留去し、無定形重合体2.5gが得られた。全重合体収量中に占めるn-ヘプタン不溶部の割合(HIP(%))と略す)は、HIP=98.5%であつた。また固体触媒1g当りの重合体収量(g)は、PP/cat=3640であつた。

#### 実施例 22

##### 液化プロピレン中での重合

内容積3ℓのかきまぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、トリエチルアルミニウム2.6ミリモル、フェニルトリエトキシシラン0.39ミリモルおよび実施例6で合成した固体触媒成分16.7mgを仕込み、0.12Kg/cm<sup>2</sup>の分圧に相当する水素を加えた。ついで780gの液化プロピレンを仕込み、オートクレーブの温度を65℃に昇温し、65℃で2時間重合を続けた。重合終了後、未反応モノマーをパージした。生成した重合体は60℃で2時間減圧乾燥し263gのポリプロピレン粉末が得られた。

従つて、PP/cat=15750であつた。また、全重合体収量中に占める冷キシレンに可溶なアタクチック成分の割合(CXS(%))と略す)は、CXS=3.6重量%であつた。

また、得られたポリプロピレン粉末の分子量は $[\eta]=2.34$ (テトラリン135℃)であつた。

#### 実施例 23

実施例22のプロピレンの重合において、重合時間を4時間に変えた以外は、実施例22と同様にプロピレンの重合を行なつた。

PP/cat=26160、CXS=3.4重量%、 $[\eta]=2.03$ (テトラリン135℃)であつた。

#### 実施例 24

実施例22のプロピレンの重合においてフェニルトリエトキシシランの代りに、フェニルトリメトキシシランを0.39ミリモル使つた以外は実施例22と同様にプロピレンの重合を行なつた。

PP/cat=17500、CXS=2.5重量%であつた。

#### 実施例 25

##### エチレン/プロピレンランダム共重合

内容積5ℓのかきまぜ式ステンレス製オートクレーブをアルゴン置換し、乾燥n-ヘプタン1.5ℓを仕込んだ。次に、0.07Kg/cm<sup>2</sup>の分圧に相当する水素および0.16Kg/cm<sup>2</sup>の分圧に相当するエチレンを加えた後、オートクレーブの温度を50℃に昇温した。プロピレンを全圧が4Kg/cm<sup>2</sup>になるまで供給したのち、トリエチルアルミニウム3.9ミリモル、フェニルトリエトキシシラン0.59ミリモルおよび実施例1で合成した固体触媒成分48.6mgを投入した。エチレン12容量%含有するエチレン/プロピレン混合ガスを供給し、全圧を4Kg/cm<sup>2</sup>に保つて2時間重合を行なつた。重合終了後、混合ガスの導入を止め、未反応モノマーをパージした。生成した共重合体はブフナー漏斗で濾過し、60℃で乾燥したところ302.4gのエチレン/プロピレン共重合体粉末が得られた。濾液はエバポレーターにより、n-ヘプタンを留去し、無定形重合体23.6gが得られた。従つて、HIP=92.9%であつた。また、固体触媒成分1g当りの共重合体収量はPP/cat=6710であつた。赤外吸収スペクトルの測定より、共重合体中にはエチレンが4.9重量%含有されていた。

分子量は $[\eta]=2.4$ (テトラリン135℃)であつた。

#### 実施例 26

実施例1の(B)の固体生成物の合成において、還元反応温度を5℃から-20℃に変えた以外は実施例1と同様な方法で固体触媒成分を合成した。この固体触媒成分中には、チタン原子が2.1重量%含有されており、ポーラログラムの測定よりチタン原子の価数は3価であつた。

この固体触媒成分を用い、実施例1の(E)と同一条件でプロピレンの重合を行なつたところ、触媒活性はPP/cat=3540、IY=97.6%であつた。

#### 実施例 27

実施例1の(B)の固体生成物の合成において、還元反応温度を5℃から20℃に変えた以外は実施例1と同様な方法で固体触媒成分を合成した。この固体触媒成分中には、チタン原子が2.4重量%含有されており、ポーラログラムの測定よりチタン原子の価数は3価であつた。

この固体触媒成分を用い、実施例1の(E)と同一条件でプロピレンの重合を行なつたところ、PP/cat=3090、IY=98.1%であつた。

(13)

## 〔VI〕 発明の効果

以上の如く、本発明の触媒系を使用することにより下記のような効果が得られる。

(1) 固体触媒当りおよびチタン原子当りの触媒活性が非常に高いため、なんら特別の触媒残渣除去操作をしなくても、重合体の着色、安定性および腐蝕性に密接に関係するハロゲン原子、チタン原子の含有量が極めて少ない。すなわち、触媒残渣除去のための設備が不要となり、 $\alpha$ -オレフィン重合体の生産コストの引き下げが可能となる。

(2) 重合時間の経過にともなう触媒活性および立体規則性の低下が非常に少ないために、重合時間を長くすることによつて触媒当りの重合体の生産量を多くすることができる。また、次の様な効果が期待できる。

(3) 本発明の触媒系を用いれば、立体規則性が非

常に高い $\alpha$ -オレフィン重合体の製造が可能となる。従つて、副生する無定形重合体の生成が極めて少ないために無定形重合体を除去することなく機械的性質に優れた $\alpha$ -オレフィン重合体が製造できる。

(4) 重合媒体に可溶な立体規則性の低い重合体の生成が著しく少ないため、反応槽、配管およびフラツシュホツパー等への重合体の付着といったプロセス上の問題が発生しない。また、可溶な重合体の生成量が著しく少ないため、原料モノマーが有効に利用できる。

## 【図面の簡単な説明】

図-1は、本発明の触媒の調製工程の理解を助けるためのフローチャート図である。本フローチャート図は本発明の実施態様の代表例であり、本発明は何らこれに限定されるものではない。

(14)

図-1

